

511, 820  
10/511820

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

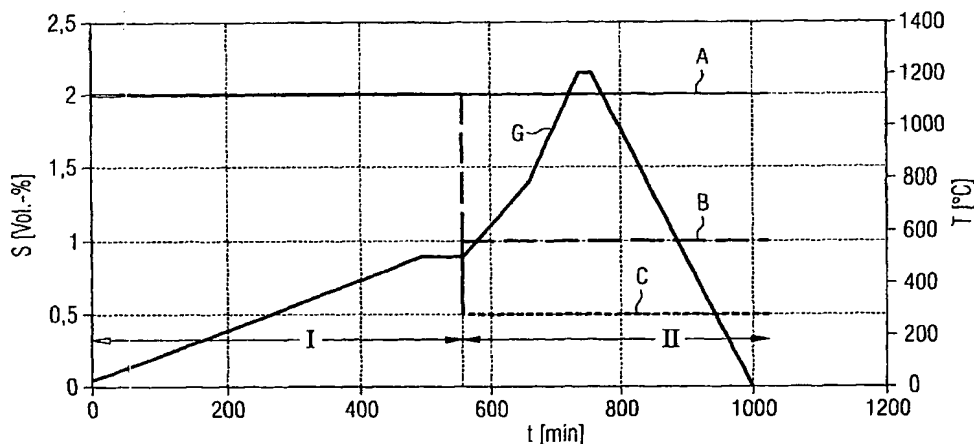
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/092019 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01C 1/14, 7/02 (72) Erfinder; und  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01264 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIRSTEN, Lutz  
[DE/AT]; Stallhof 40, A-8510 Stainz (AT).  
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. April 2003 (14.04.2003) (74) Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATEN-  
TANWALTSGESELLSCHAFT MBH; Ridlerstrasse 55,  
80339 Munich (DE).  
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).  
(30) Angaben zur Priorität: 102 18 154.3 23. April 2002 (23.04.2002) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): EPCOS AG [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, 81669  
München (DE). Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT (PTC) COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION  
THEREOF

(54) Bezeichnung: PTC-BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to methods for producing a component comprising a base body (8) that contains overlapping ceramic layers (4), which are separated from one another by electrode layers (5). These ceramic layers (4) contain a ceramic material that has a positive temperature coefficient at least in one characteristic curve portion of the R/T characteristic curve. The inventive methods comprise the following steps: a) producing a stack of layers consisting of ceramic green films (1) with electrode layers (5) situated therebetween, and; b) removing binding agents and sintering the stack of layers inside an atmosphere having a lower oxygen content than that of air. This enables the production of PTC components that have a small volume and low resistance.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Bauelements mit einem Grundkörper (8), enthaltend übereinanderliegende Keramikschichten (4), die durch Elektrodenschichten (5) voneinander getrennt sind, bei dem die Keramikschichten (4) ein Keramikmaterial enthalten, das zumindest in einem Kennlinienteil der R/T-Kennlinie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist mit den Schritten: a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolien (1) mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten (5), b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmosphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist. Es gelingt die Herstellung von PTC-Bauelementen mit kleinem Volumen und kleinem Widerstand.

WO 03/092019 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Beschreibung

## PTC-Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

- 5 Die Erfindung betrifft ein PTC-Bauelement sowie ein Verfahren zur Herstellung des Bauelements.

Für keramische Kaltleiter, d.h. Bauelemente mit positivem Temperaturkoeffizient des Widerstands, sogenannte PTC-  
10 Elemente, sind keine üblicherweise verwendete temperaturstabile Elektroden aus Edelmetall geeignet. Diese können keinen ohmschen Kontakt zwischen der Keramik und den metallischen Elektroden aufbauen. Daher weisen PTC-Elemente mit (Innen-) Elektroden aus Edelmetall einen unzulässig hohen Widerstand  
15 auf. Die als Elektrodenmaterial geeigneten unedlen Metalle überstehen jedoch in der Regel nicht den Sinterprozeß, der für den Aufbau von Vielschichtbauelementen erforderlich ist.

Aus der Druckschrift DE 19719174 A1 ist ein keramischer Kalt-  
20 leiter in Vielschichtbauweise bekannt, der Aluminium umfassende Elektrodenschichten aufweist. Diese bilden zur Keramik einen ohmschen Kontakt auf und lassen sich bei Temperaturen bis 1200° ohne Beschädigung sintern. Nachteilig an diesem Vielschichtkaltleiterbauelement ist jedoch, daß das Aluminium  
25 aus den Elektrodenschichten teilweise in die Keramik eindiffundiert und dabei die Bauelementeigenschaften mittel- oder langfristig beeinträchtigt oder das Bauelement gar unbrauchbar macht.

30 Aus der Druckschrift DE 100 18 377 C1 ist ein PTC-Bauelement bekannt, das ein Vielschichtbauelement aus übereinandergestapelten Keramikschichten ist und das in einer Atmosphäre mit hohem Sauerstoffgehalt gesintert beziehungsweise nachgetempert wird. Das PTC-Bauelement enthält Innenelektroden mit  
35 Wolfram. Wolfram übersteht zwar den Sinterprozeß.

Durch die Sinterung beziehungsweise anschließende Temperung bei hohem Sauerstoff-Partialdruck besteht jedoch die Gefahr der Oxidation der Innenelektroden, woraus PTC-Bauelemente mit hohem ohmschen Widerstand resultieren, was unerwünscht ist.

5

Eine Sinterung an sauerstoffhaltiger Atmosphäre ist andererseits notwendig, um die korngrenzenaktiven Schichten der PTC-Keramik (auf Basis von dotiertem  $\text{BaTiO}_3$ ) beim Abkühlen aufzubauen. Es resultiert die Eigenschaft, daß bei einer bestimmten Temperatur, abhängig von der genauen Zusammensetzung der Keramik, der Widerstand der Keramik sprunghaft ansteigt.

10

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines PTC-Bauelements anzugeben, das es erlaubt, PTC-Bauelemente mit niedrigem Volumen und gleichzeitig geringem ohmschen Widerstand herzustellen.

15

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Patentanspruch 7 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den abhängigen Patentansprüchen 8 bis 17 zu entnehmen.

20

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines PTC-Bauelements angegeben mit den Schritten:

25

- a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolien mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten
- b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmosphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist.

30

Unter einem PTC-Bauelement ist ein Bauelement zu verstehen mit einem Grundkörper, enthaltend übereinanderliegende Keramikschichten, die durch Elektrodenschichten voneinander getrennt sind, bei dem die Keramikschichten ein Keramikmaterial enthalten, das zumindest in einem Kennlinienteil der R/T-Kennlinie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.

35

Ferner weist das Bauelement seitlich angebrachte Sammelelektroden auf, wobei die Elektroden-schichten alternierend mit diesen Sammelelektroden kontaktiert sind.

5    Dadurch, daß sowohl das Entbindern als auch das Sintern in einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffgehalt durchgeführt wird, kann eine Oxidation des in den Innenelektroden enthaltenen Metalls gehemmt werden, was die Herstellung von PTC-Bauelementen mit verbesserten Eigenschaften erlaubt.

10

Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn der Sauerstoffgehalt während des Sinterns, wo i. a. höhere Temperaturen als beim Entbindern verwendet werden, weiter erniedrigt ist.

15    Insbesondere erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von PTC-Bauelementen, die ein Volumen  $V$  und einen ohmschen Widerstand  $R$  aufweisen, der zwischen den Sammelelektroden bei einer Temperatur zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $40^{\circ}\text{C}$  gemessen wird, wobei gilt:  $V \cdot R < 600$ .

20

Es gelingt also die Herstellung von PTC-Bauelementen, die bei kleinem Volumen gleichzeitig einen geringen ohmschen Widerstand aufweisen, was im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung von PTC-spezifischen Anwendungen wünschenswert ist.

25

Es hat sich gezeigt, daß aus Wolfram bestehende oder wolframhaltige Elektroden den für das keramische Bauelement erforderlichen Sinterprozeß überstehen und dabei einen guten ohmschen Kontakt zur Keramik ausbilden. Beim Sintern werden  
30    höchstens geringe Diffusionsprozesse des Wolframs in die Keramik beobachtet, die die keramischen Bauelementeigenschaften beeinträchtigen könnten. Gleichzeitig weist Wolfram eine mit Edelmetallen vergleichbare gute elektrische Leitfähigkeit auf, die für reines Wolfram etwa drei mal so hoch ist wie die  
35    von Silber, so daß Elektroden-schichten mit ausreichender elektrischer Tragfähigkeit bereits mit dünneren Wolframschichten erzielt werden können. Außerdem stellt Wolfram ein

kostengünstiges Elektrodenmaterial dar, das z.B. wesentlich kostengünstiger ist als Edelmetalle wie Palladium oder Platin.

- 5 Im folgenden wird die Erfindung insbesondere das Verfahren zur Herstellung des Bauelements anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen Figuren näher erläutert. Die Figuren dienen nur der Veranschaulichung der Erfindung und sind nur schematisch und nicht maßstabsgetreu.

10

Figur 1 zeigt eine mit einer Elektrodenschicht bedruckte keramische Grünfolie in perspektivischer Darstellung

- 15 Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement im schematischen Querschnitt

Figur 3 zeigt eine in mehrere Bauelemente aufteilbare keramische Grünfolie mit aktiven und passiven Bereichen in der Draufsicht

20

Figur 4 zeigt einen Schichtenstapel keramischer Grünfolie im Querschnitt.

25

Figuren 5 A bis D zeigen je ein Temperatur-/Sauerstoffprofil für die Entbinderung beziehungsweise Sinterung eines Schichtstapels.

- 30 Zur Herstellung keramischer Grünfolien wird das keramische Ausgangsmaterial fein vermahlen und homogen mit einem Bindematerial vermischt. Die Folie wird anschließend durch Folienziehen oder Foliengießen in einer gewünschten Dicke hergestellt.

35

Figur 1 zeigt eine solche Grünfolie 1 in perspektivischer Darstellung. Auf eine Oberfläche der Grünfolie 1 wird nun in

dem für die Elektrode vorgesehenen Bereich eine Elektrodenpaste 2 aufgebracht. Dazu eignen sich eine Reihe von insbesondere Dickschichtverfahren, vorzugsweise Aufdrucken, beispielsweise mittels Siebdruck. Zumindest im Bereich einer Kante der Grünfolie 1, wie beispielsweise in Figur 1 dargestellt, oder nur im Bereich einer Ecke der Grünfolie verbleibt ein nicht von Elektrodenpaste bedeckter und hier als passiver Bereich 3 bezeichneter Oberflächenbereich. Möglich ist es auch, die Elektrode nicht als flächige Schicht aufzubringen, sondern strukturiert, gegebenenfalls als durchbrochenes Muster.

Die Elektrodenpaste 2 besteht aus metallischen, metallisches Wolfram oder eine Wolframverbindung umfassenden Partikeln zur Herstellung der gewünschten Leitfähigkeit, ggf. sinterfähigen keramischen Partikeln zur Anpassung der Schwundeigenschaften der Elektrodenpaste an die der Keramik und einem ausbrennbaren organischen Binder, um eine Formbarkeit der keramischen Masse bzw. einen Zusammenhalt der Grünkörper zu gewährleisten. Dabei können Partikel aus reinem Wolfram, Partikel aus Wolframlegierung, Wolframverbindung oder gemischte Partikel aus Wolfram und anderen Metallen verwendet werden. Die Elektrodenschichten und damit die Elektrodenpaste können auch weitere Wolframverbindungen wie beispielsweise Wolframcarbid, Wolframnitrid oder auch Wolframoxid (WO) enthalten. Entscheidend ist lediglich, daß das Wolfram in einer Oxidationsstufe vorliegt, die kleiner als + 6 ist, so daß es seine Funktion beim Sperrschichtabbau noch erfüllen kann.

Bei keramischen Vielschichtbauelementen, die einer nur geringen mechanischen Belastung ausgesetzt sind, ist es auch möglich, in der Elektrodenpaste auf die keramischen Anteile ganz zu verzichten. Der Wolframanteil kann in weiten Bereichen variieren, wobei ggf. die Sinterbedingungen auf die Elektrodenpastenzusammensetzung anzupassen sind. Der Abbau der Sperrschicht bei Kaltleitermaterial wird regelmäßig mit Wolframan-

teilen von 3 und mehr Gewichtsprozent (bezogen auf die metallischen Partikel) erreicht.

Anschließend werden die bedruckten Grünfolien 9 in einer gewünschten Anzahl so zu einem Folienstapel übereinandergeschichtet, daß (grüne) Keramikschichten 1 und Elektroden-  
schichten 2 alternierend übereinander angeordnet sind.

Bei der späteren Kontaktierung werden die Elektroden-schichten außerdem alternierend auf unterschiedlichen Seiten des Bauelements mit Sammelelektroden verbunden, um die Einzelelektroden parallel zu verschalten. Dazu ist es vorteilhaft, erste und zweite Grünfolien 9 mit unterschiedlicher Orientierung der aufgedruckten Elektroden-schichten 2 so zu stapeln, daß deren passive Bereiche 3 alternierend nach unterschiedlichen Seiten weisen. Vorzugsweise wird dazu eine einheitliche Elektroden-geometrie gewählt, wobei erste und zweite Grünfolie 9 sich dadurch unterscheiden, daß sie im Folienstapel gegeneinander um  $180^\circ$  gedreht sind. Möglich ist es jedoch auch, für das Bauelement einen Grundriß mit höherer Symmetrie auszuwählen, so daß zur Herstellung einer alternierenden Kontaktierung ein Verdrehen um andere Winkel als  $180^\circ$  möglich ist, beispielsweise um  $90^\circ$  bei Vorsehen eines quadratischen Grundrisses. Möglich ist es jedoch auch, bei jeder zweiten Grünfolie 9 das Elektrodenmuster um einen bestimmten Betrag gegen das der ersten Grünfolien so zu versetzen, daß jeder passive Bereich 3 in der jeweils benachbarten Grünfolie über einem mit Elektrodenpaste bedruckten Bereich angeordnet ist.

Anschließend wird der auf Grund des Binders noch formelastische Folienstapel durch Pressen und gegebenenfalls Zuschneiden in die gewünschte äußere Form gebracht. Danach wird der Folienstapel entbindet und gesintert, und zwar entweder getrennt oder in einem Schnitt.

Nach der Sinterung entsteht aus den einzelnen Grünfolien-schichten ein monolithischer keramischer Bauelementkörper 8,



der einen festen Verbund der einzelnen Keramiksichten 4 aufweist. Dieser feste Verbund ist auch an den Verbindungsstellen Keramik/Elektrode/Keramik gegeben. Figur 2 zeigt ein fertiges erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement 8 im schematischen Querschnitt. Im Bauelementkörper sind alternierend 5 Keramiksichten 4 und Elektrodenschichten 5 übereinander angeordnet. An zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Bauelementkörpers werden nun Sammelelektroden 6, 6' erzeugt, die jeweils mit jeder zweiten Elektrodenschicht 5 in elektrischem 10 Kontakt stehen. Dazu kann beispielsweise zunächst eine Metallisierung, üblicherweise aus Silber auf der Keramik erzeugt werden, beispielsweise durch stromlose Abscheidung. Diese kann anschließend galvanisch verstärkt werden, z.B. durch Aufbringen einer Schichtfolge Ag/Ni/Sn. Dadurch wird die Löt- 15 fähigkeit auf Platinen verbessert. Es sind jedoch auch andere Möglichkeiten der Metallisierung beziehungsweise der Erzeugung der Sammelelektroden 6, 6', beispielsweise Sputtern geeignet.

20 Das in der Figur 2 dargestellte Bauelement 8 weist auf beiden Hauptoberflächen Keramiksichten als Abschlußschichten auf. Dazu kann zum Beispiel als oberste Schicht eine unbedruckte Grünfolie 1 vor dem Sintern in den Folienstapel eingebaut werden, so daß der Stapel nicht mit einer Elektrodenschicht 2 25 abschließt. Für mechanisch besonders beanspruchte keramische Bauelemente ist es auch möglich, die oberste und die unterste keramische Schicht im Stapel dicker zu gestalten als die übrigen Keramiksichten 4 im Stapel. Dazu können beim Aufstapeln des Folienstapels als unterste und oberste Schichten 30 mehrere unbedruckte Grünfolien 1 ohne Elektrodenschicht eingebaut und zusammen mit dem restlichen Grünfolienstapel verpreßt und gesintert werden.

Figur 3 zeigt eine mit einem Elektrodenmuster 2 bedruckte 35 Grünfolie, die ein Aufteilen in mehrere Bauelemente mit jeweils kleinerer Grundfläche ermöglicht. Die nicht mit Elektrodenpaste bedruckten passiven Bereiche 3 werden so angeord-

net, daß sich durch abwechselndes Stapeln von ersten und zweiten Grünfolien der zur Kontaktierung geeignete alternierende Versatz der Elektroden im Stapel einstellen läßt. Dies kann erreicht werden, wenn die ersten und zweiten Grünfolien jeweils gegeneinander um z.B.  $180^\circ$  verdreht sind, oder wenn allgemein erste und zweite Grünfolien ein gegeneinander versetzt Elektrodenmuster aufweisen. Die Schnittlinien 7, entlang der sich die Grünfolie beziehungsweise der daraus hergestellte Schichtenstapel in einzelne Bauelemente vereinzeln läßt, sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Möglich sind jedoch auch Elektrodenmuster, bei denen die Schnittführungen zum Vereinzeln so gelegt werden können, daß keine Elektrodenschicht durchtrennt werden muß. Jede zweite Elektrodenschicht ist dann aber vom Stapelrand her kontaktierbar. Gegebenenfalls werden dazu die Stapel nach dem Vereinzeln und Sintern vor dem Aufbringen der Sammelelektroden 6, 6' noch abgeschliffen, um die zu kontaktierenden Elektrodenschichten freizulegen.

Figur 4 zeigt einen so hergestellten Schichtenstapel im schematischen Querschnitt. Man erkennt, daß bei der Vereinzelnung des Schichtenstapels entlang der Schnittlinien 7 Bauelemente entstehen, die jeder für sich den gewünschten Versatz der Elektroden 4 aufweisen. Die Zerteilung eines solchen mehrere Bauelementgrundrisse umfassenden Folienstapels in einzelne Folienstapel der gewünschten Bauelementgrundfläche erfolgt vorzugsweise nach dem Verpressen der Folienstapel, beispielsweise durch Schneiden oder Stanzen. Anschließend werden die Folienstapel gesintert. Möglich ist es jedoch auch, den mehrere Grundrisse von Bauelementen umfassenden Folienstapel zunächst zu sintern und die Einzelbauelemente erst anschließend durch Sägen der fertig gesinterten Keramik zu vereinzeln. Abschließend werden wiederum Sammelelektroden 6 aufgebracht.

Ein erfindungsgemäßes PTC-Bauelement besteht aus einer Bariumtitanat-Keramik der allgemeinen Zusammensetzung

(Ba,Ca,Sr,Pb)TiO<sub>3</sub>, die mit Donatoren und/oder Akzeptoren, beispielsweise mit Mangan und Yttrium dotiert ist.

Das Bauelement kann beispielsweise 5 bis 20 oder auch mehr  
5 Keramiksichten samt der dazugehörigen Elektrodenschichten,  
zumindest aber zwei innenliegende Elektrodenschichten umfas-  
sen. Die Keramiksichten weisen üblicherweise jeweils eine  
Dicke von 30 bis 200 µm auf. Sie können jedoch auch größere  
oder kleinere Schichtdicken besitzen.

10 Die äußere Dimension eines Kaltleiterbauelements in erfinde-  
rischer Vielschichtbauweise kann variieren, liegt jedoch für  
mit SMD verarbeitbare Bauelemente üblicherweise im Bereich  
weniger Millimeter. Eine geeignete Größe ist beispielsweise  
15 die von Kondensatoren bekannte Bauform 2220. Geometrien und  
Bauelementetoleranzen ergeben sich dabei aus der Norm CECC  
32101-801 oder auch aus anderen Normen. Das Kaltleiterbauele-  
ment kann jedoch auch noch kleiner sein.

20 Die Figuren 5 A bis D zeigen ein Temperatur-/Sauerstoffprofil  
für die Entbinderung beziehungsweise Sinterung eines Schicht-  
stapels mit variablem Sauerstoffgehalt.

25 Die Figuren 5 A bis D zeigen jeweils ein gleiches Temperatur-  
profil, das mit unterschiedlich verlaufenden Sauerstoffprofi-  
len kombiniert ist. Der Temperaturverlauf ist durch die  
durchgezogene Kurve G angegeben. Der Bereich I zwischen den  
Zeiten 0 und 260 Minuten ist der Bereich der Entbinderung.  
Dabei steigt die Temperatur gleichmäßig von 20° C bis 500° C  
30 an. In diesem Zeitbereich beträgt der Sauerstoffgehalt 2  
Vol.-%.

An den Bereich I schließt sich der Bereich II an, der bei der  
Zeit 280 Minuten beginnt und bei der Zeit 500 Minuten endet.

35 In diesem Bereich II erfolgt die Sinterung des Schicht-  
stapels. Dabei wird die Temperatur ausgehend von der Endtem-

peratur 500° C der Entbinderung weiter erhöht bis zu einer Temperatur 1200° C und danach wieder abgesenkt.

Während des Sinterns (Bereich II) kann der Sauerstoffgehalt entweder bei 2 Vol.-%, also bei dem Wert der Entbinderung gehalten werden (Kurve A in Figur 5 A) oder aber der Sauerstoffgehalt wird nach Abschluß des Entbinderns auf einem niedrigeren Wert wie beispielsweise 1 Vol.-% (Kurve B in Figur 5 A) oder auch 0,5 Vol.-% (Kurve C in Figur 5 A) abgesenkt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Sauerstoffgehalt stufenweise, gegenläufig zur ansteigenden Temperatur abzusenken (vergleiche Kurve D in Figur 5 B). In Figur 5 C ist eine weitere Variante dargestellt, wonach gemäß Kurve E der Sauerstoffgehalt während des Sinterns kontinuierlich abgesenkt wird auf einen Wert von 0,5 Vol.-%.

Desweiteren kann es von Vorteil sein wie in Figur 5 D, Kurve F dargestellt, den Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur abzusenken und ihn nach Überschreiten des Temperaturmaximums von 1200° C wieder schrittweise ansteigen zu lassen. Dies hat den Vorteil, daß bei kleineren Temperaturen als der maximalen Sintertemperatur wieder vermehrt Sauerstoff für die Keramik zur Verfügung steht, was die Eigenschaften der Keramik verbessert. Dadurch können die korngrenzenaktiven Schichten der PTC-Keramik besser aufgebaut werden.

Desweiteren ist es vorteilhaft, wenn die Prozesse Entbinderung und Sinterung unmittelbar aufeinanderfolgen, ohne daß zwischendurch die Temperatur auf Raumtemperatur beziehungsweise unterhalb der maximalen Entbinderungstemperatur 500° C abgesenkt wird. Daraus ergibt sich eine Verkürzung der Prozeßzeit sowie eine geringere Oxidation von Wolfram.

Vorzugsweise wird für die Prozesse Entbinderung beziehungsweise Sinterung eine Atmosphäre verwendet, die ein Gemisch

aus Stickstoff oder Edelgas oder einem anderen inerten Gas mit Luft oder Sauerstoff darstellt. Beispielsweise kann Stickstoff und Luft so gemischt werden, daß ein Sauerstoffgehalt der Atmosphäre von 2 Vol.-% resultiert. Bis zu einer

5 Temperatur von 500° C werden die Schichtstapel entbindert, wobei die Sinterung in der gleichen Atmosphäre erfolgt. Es können beispielsweise Bariumtitanat-Keramiken verwendet werden, wobei die Sinterung bei den dafür üblichen Temperaturen erfolgt.

10

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind Bauteilwiderstände von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefertigten PTC-Bauelementen in der Bauform 1210 mit 23 Elektroden in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt während des Sinterns dargestellt und mit

15 der Sinterung an Luft verglichen.

Tabelle 1

Sauerstoffgehalt in Vol.-%	Bauteilwiderstand in $\Omega$
21 (Luft)	40
7	25
1	9
0,5	2,5

20 Es ist deutlich zu erkennen, wie durch Reduktion des Sauerstoffgehalts der Bauteilwiderstand verringert werden kann. Dies ist eine Folge der verringerten Oxidation des in den Innenelektroden enthaltenen metallischen Materials.

25 Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt die Herstellung von PTC-Bauelementen mit kleinem Volumen und gleichzeitig geringem elektrischen Widerstand.

Die folgende Tabelle 2 zeigt PTC-Bauteilwiderstände in Abhängigkeit von dem Volumen des PTC-Bauelements.

30

Tabelle 2

Bauform	Länge in mm	Breite in mm	Höhe in mm	erreich- barer Bau- teilwi- der- stand in Ohm	Volumen in mm <sup>3</sup>	V · R in Ohm · mm <sup>3</sup>
0805	1,25	1,0	2,0	< 100	2,5	< 250
0805	1,25	1,7	2,0	< 100	4,25	< 425
1206	1,6	1,0	3,2	< 50	5,12	< 256
1206	1,6	1,7	3,2	< 50	8,7	< 435
1210	2,5	1,0	3,2	< 30	8,0	< 240
1210	2,5	2,0	3,2	< 30	16,0	< 480
1812	3,2	1,0	4,5	< 20	14,4	< 288
1812	3,2	2,0	4,5	< 20	28,8	< 576
2220	5,0	1,0	5,7	< 10	28,5	< 285
2220	5,0	2,0	5,7	< 10	57,0	< 570

## Patentansprüche

## 1. PTC-Bauelement

- mit einem Grundkörper (8), enthaltend übereinanderliegende  
5 Keramiksichten (4), die durch Elektrodenschichten (5) voneinander getrennt sind, bei dem die Keramiksichten (4) ein Keramikmaterial enthalten, das zumindest in einem Kennlinienteil der R/T-Kennlinie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist,
- 10 - bei dem die Elektrodenschichten (5) alternierend mit seitlich am Bauelement angebrachten Sammelelektroden (6) kontaktiert sind,
- mit einem Volumen V und einem ohmschen Widerstand R, gemessen zwischen den Sammelelektroden bei einer Temperatur zwischen  
15 0°C und 40°C,  
wobei gilt:  $V \cdot R < 600 \Omega \cdot \text{mm}^3$ .

## 2. Bauelement nach Anspruch 1,

- das durch Gemeinsamsinterung von keramischen Grünfolien (1)  
20 und Elektrodenschichten (5) hergestellt ist.

## 3. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

- bei dem die Elektrodenschichten (5) Wolfram enthalten.

## 4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

- bei dem die Elektrodenschichten (5) Wolframcarbid enthalten.

## 5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

- bei dem die Elektrodenschichten WO enthalten.

30

## 6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

- bei den die Elektrodenschichten eine Wolframverbindung enthalten, bei der das Wolfram eine Wertigkeit hat, die kleiner als +6 ist.

35

- 7. Verfahren zur Herstellung eines PTC-Bauelements nach Anspruch 1 mit den Schritten:

a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolien (1) mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten (5),

5 b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmosphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

10 wobei der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre kleiner als 8 Vol.-% ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,

wobei das Entbindern bei einer Temperatur  $< 600^{\circ}\text{C}$  erfolgt.

15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,

wobei das Sintern in einem Temperaturintervall zwischen  $1000^{\circ}\text{C}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$  erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,

20 wobei die Temperatur des Schichtstapels nach dem Entbindern wenigstens solange auf einer Temperatur gehalten wird, die mindestens der maximalen Temperatur des Entbinderns entspricht, bis das Sintern abgeschlossen ist.

25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,

wobei das Entbindern bei einem Sauerstoffgehalt zwischen 0,5 und  $< 8$  Vol.-% durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,

30 wobei das Sintern bei einem Sauerstoffgehalt durchgeführt wird, der dem Sauerstoffgehalt während des Entbinderns entspricht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13,

35 wobei das Sintern bei einem Sauerstoffgehalt zwischen 0,1 und 5 Vol.-% durchgeführt wird.



15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14,  
wobei der Sauerstoffgehalt nach dem Entbindern weiter abgesenkt wird.

5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15,  
wobei der Sauerstoffgehalt nach dem Entbindern kontinuierlich abgesenkt wird.

10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15,  
wobei nach dem Entbindern der Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur abgesenkt wird.

15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 17,  
wobei nach Überschreiten einer maximalen Temperatur beim Sintern der Sauerstoffgehalt wieder erhöht wird.

19. Verwendung eines Bauelements nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als SMD-fähiges PTC-Widerstandselement.

FIG 1

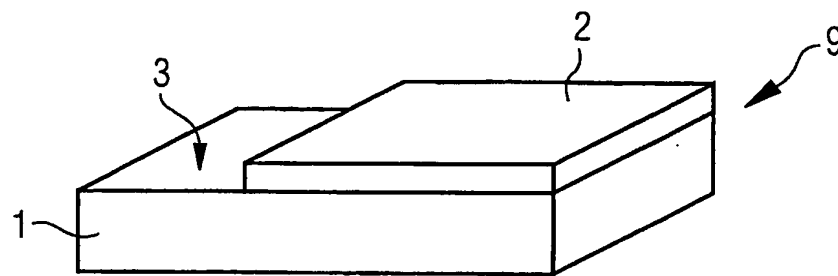


FIG 2

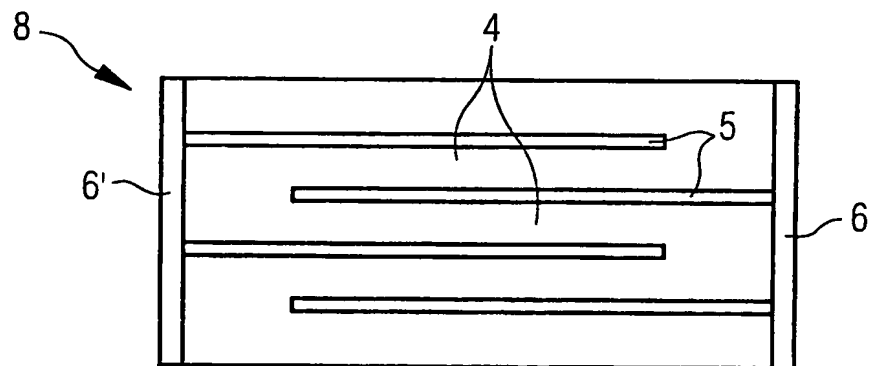


FIG 3

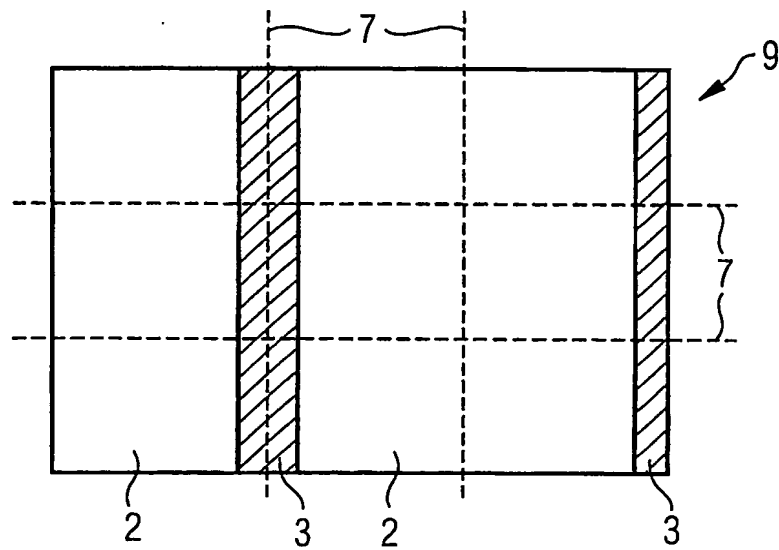


FIG 4

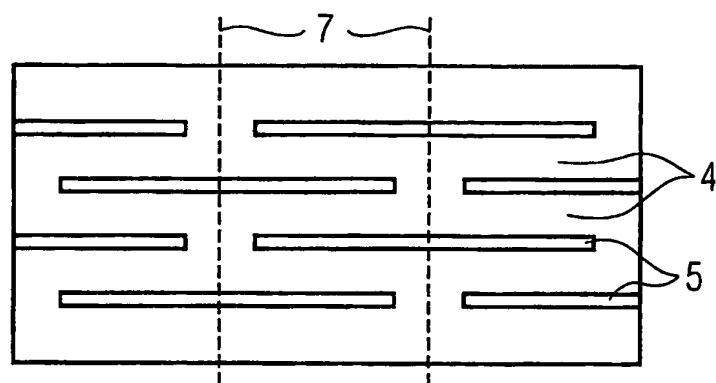


FIG 5A

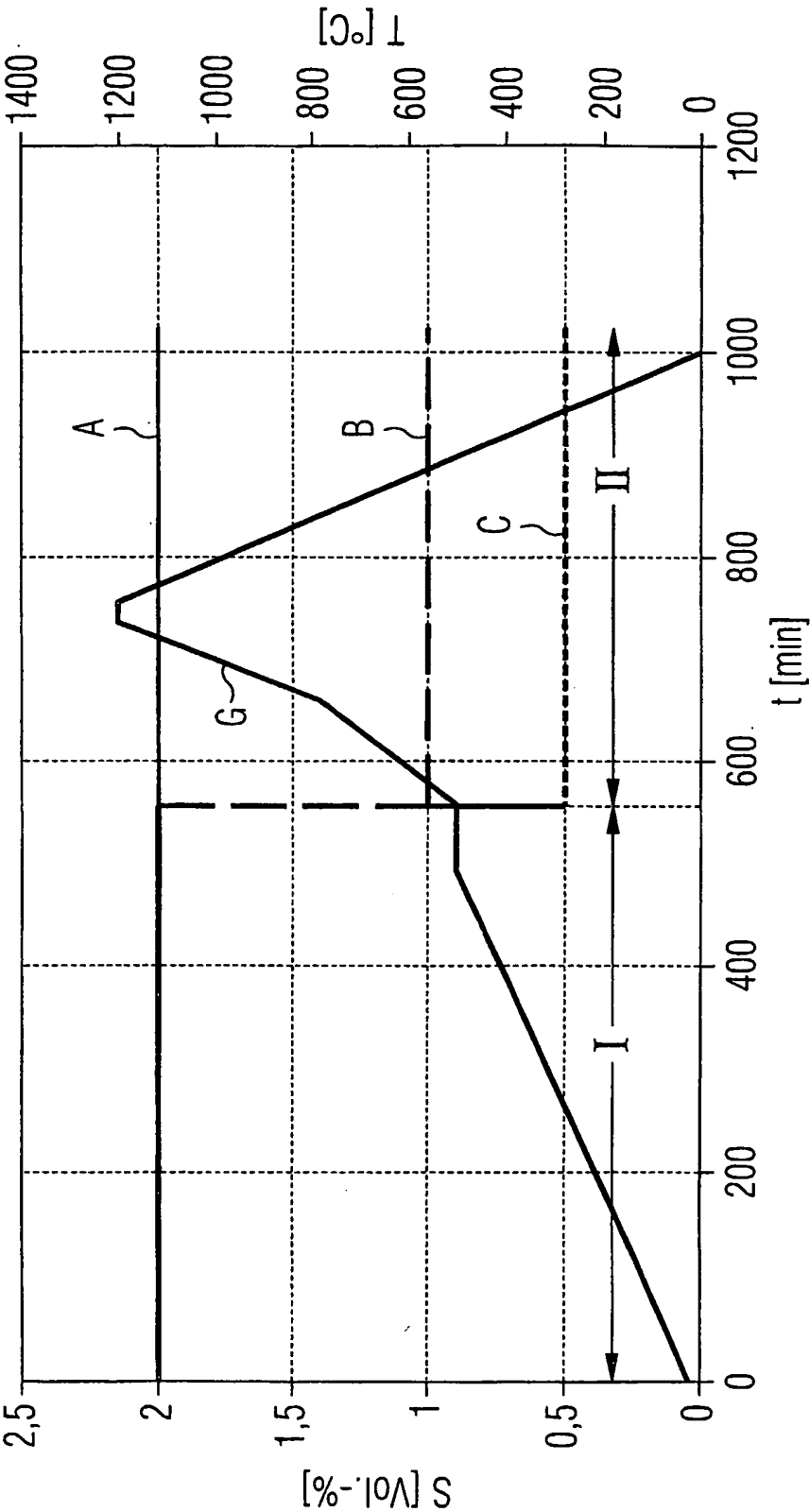


FIG 5B

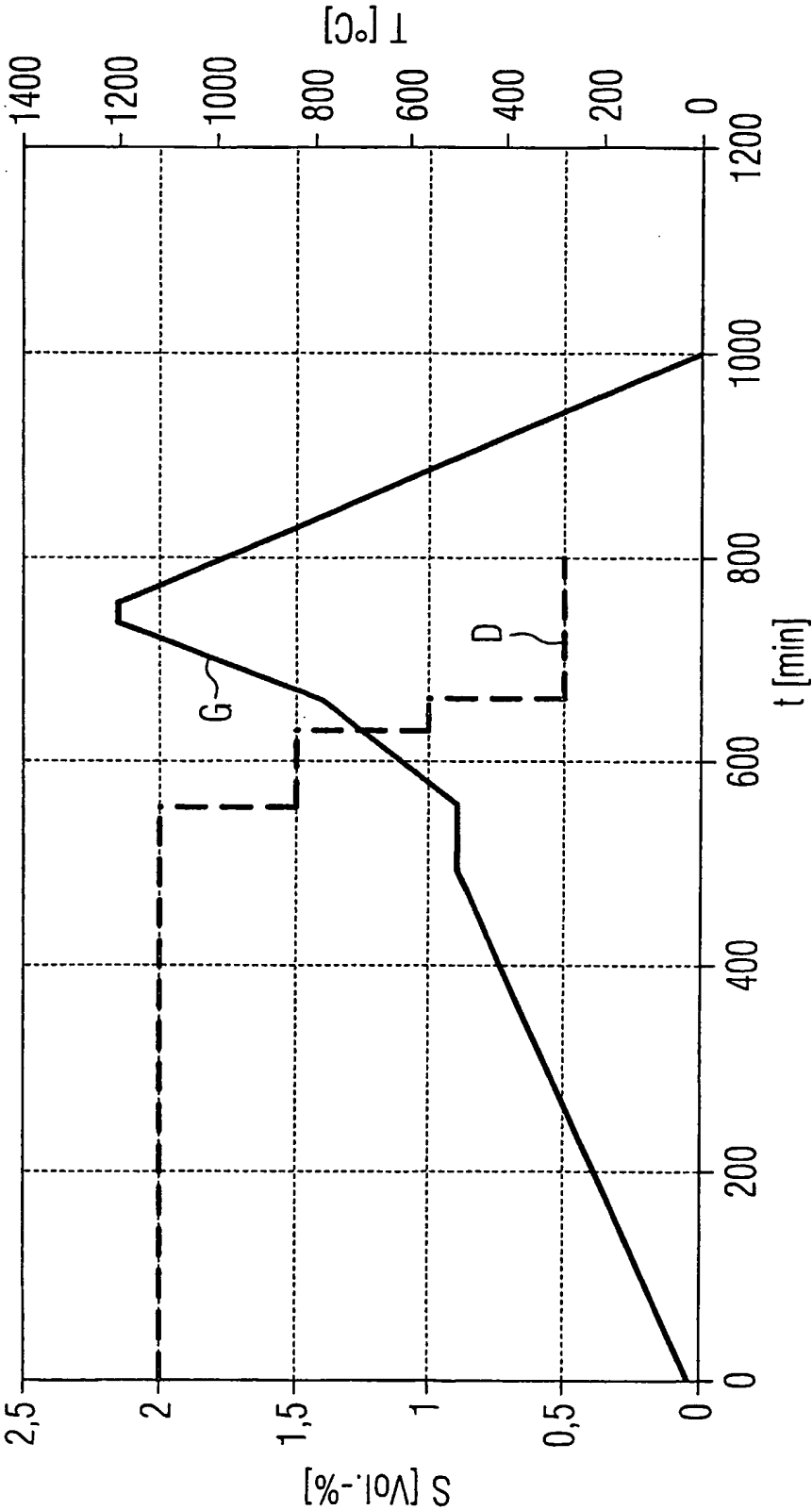
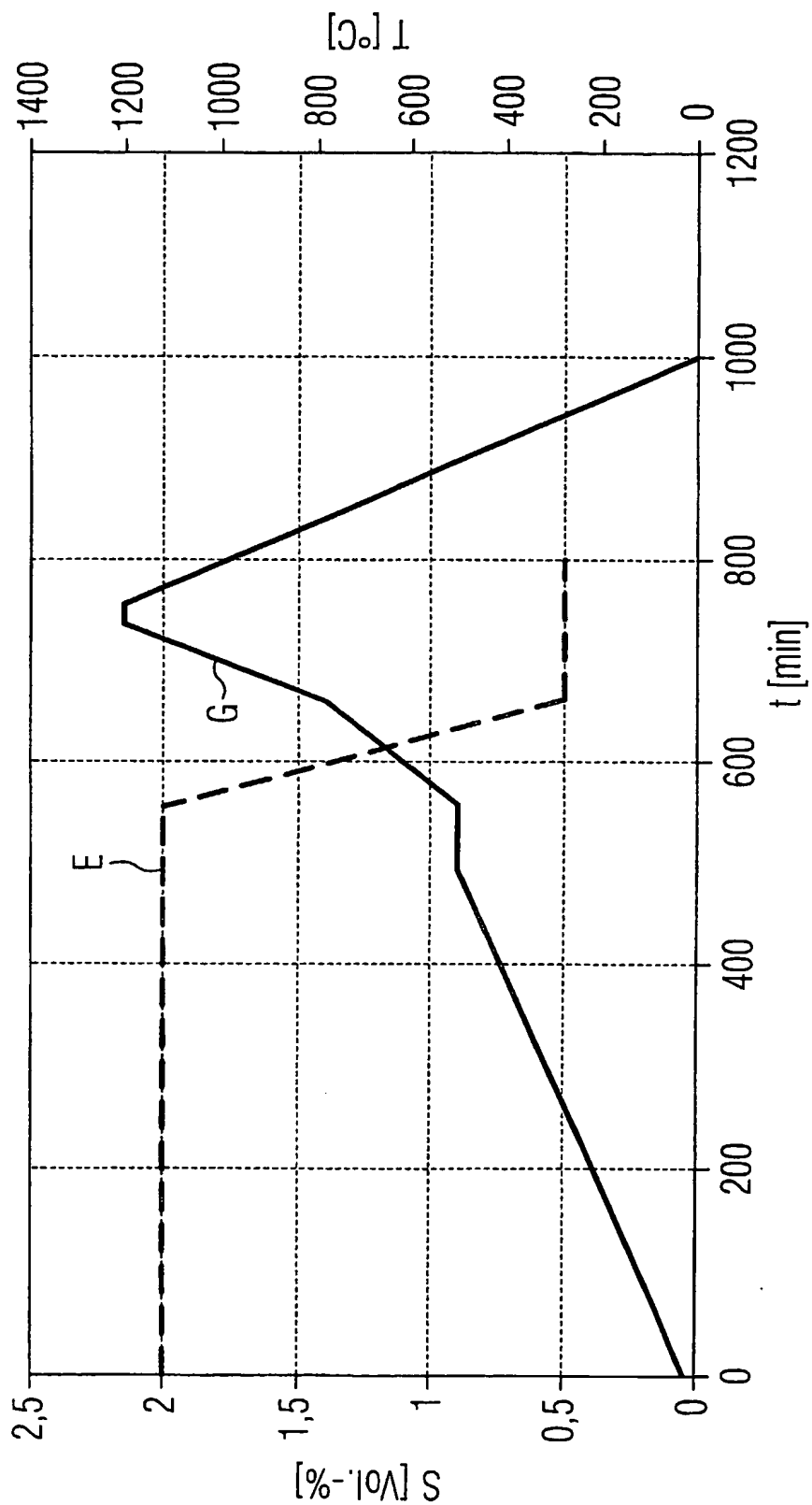
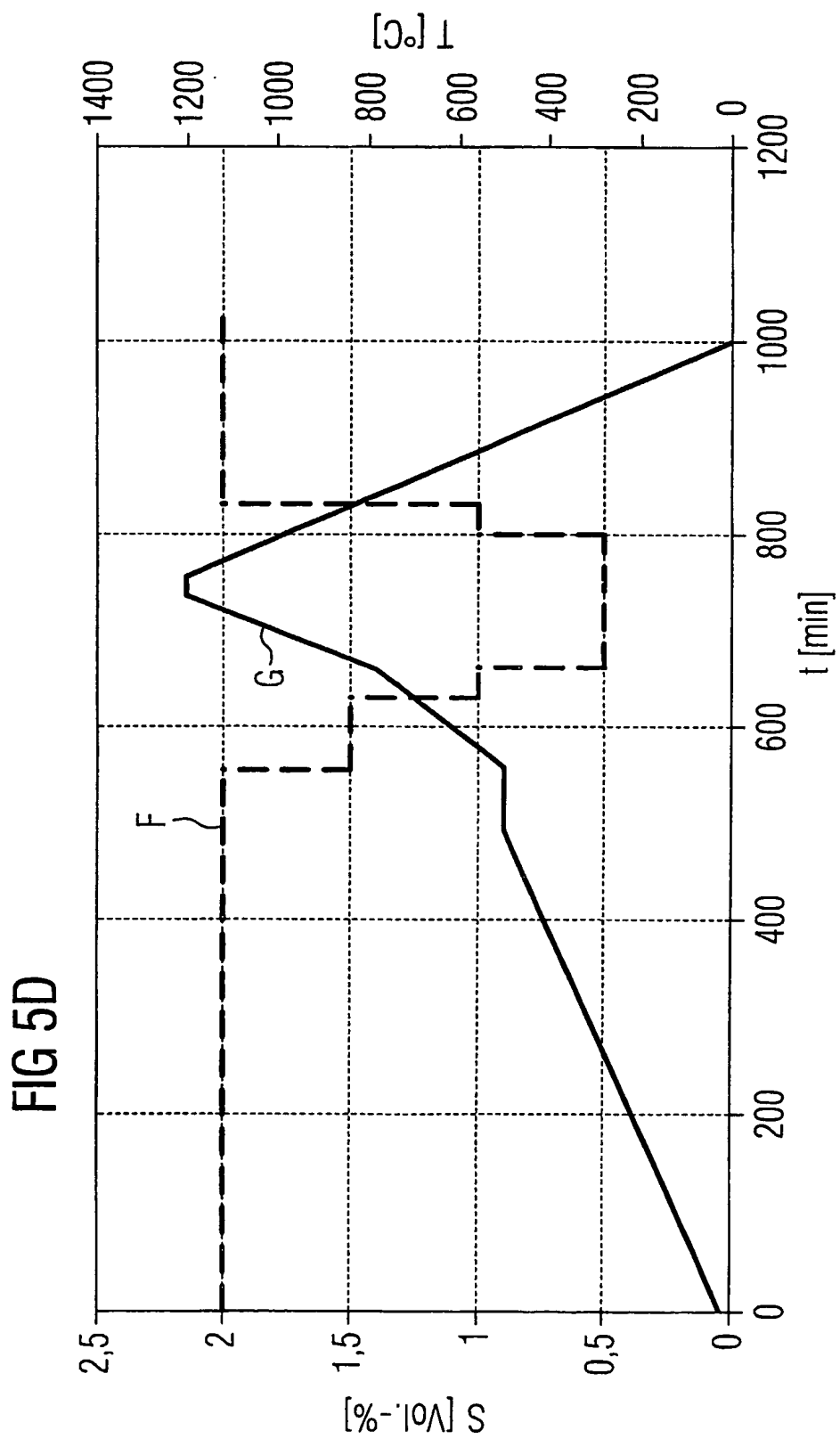


FIG 5C





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE/01264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01C1/14 H01C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01C H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 18 377 C (EPCOS AG) 6 December 2001 (2001-12-06) cited in the application the whole document	1
A	---	2-19
A	EP 0 040 391 A (SIEMENS AG) 25 November 1981 (1981-11-25) claim 2; figures 1,2A,2B	7-18
A	DE 197 19 174 A (SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS) 12 November 1998 (1998-11-12) cited in the application claim 1	1,2
	---	
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

28 August 2003

Date of mailing of the International search report

09/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Plützer, S



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE/01264

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 186 116 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE PUBLIC CORPORATION) 2 April 1970 (1970-04-02) page 2, line 127 -page 3, line 49 ---	7-18
A	EP 0 974 982 A (MURATA MANUFACTURING CO) 26 January 2000 (2000-01-26) abstract ---	7-18
A	DE 196 22 690 A (MURATA MANUFACTURING CO) 12 December 1996 (1996-12-12) abstract page 2, line 44-49 -----	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/D/93/01264

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10018377	C	06-12-2001	DE 10018377 C1	06-12-2001
EP 0040391	A	25-11-1981	DE 3019098 A1	26-11-1981
			AT 4697 T	15-10-1983
			EP 0040391 A2	25-11-1981
			JP 57017106 A	28-01-1982
			US 4425556 A	10-01-1984
DE 19719174	A	12-11-1998	DE 19719174 A1	12-11-1998
GB 1186116	A	02-04-1970	DE 1646822 A1	02-09-1971
			FR 1547278 A	22-11-1968
			NL 6717228 A	20-06-1968
EP 0974982	A	26-01-2000	JP 2000095562 A	04-04-2000
			CN 1247842 A ,B	22-03-2000
			EP 0974982 A2	26-01-2000
			TW 486454 B	11-05-2002
			US 2001008867 A1	19-07-2001
DE 19622690	A	12-12-1996	CN 1148724 A ,B	30-04-1997
			DE 19622690 A1	12-12-1996
			GB 2303488 A ,B	19-02-1997
			JP 3233020 B2	26-11-2001
			JP 9055332 A	25-02-1997
			KR 203928 B1	15-06-1999
			SG 65607 A1	22-06-1999
			US 6416603 B1	09-07-2002
			US 5879812 A	09-03-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE/01264

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01C1/14 H01C7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01C H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 18 377 C (EPCOS AG) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	---	2-19
A	EP 0 040 391 A (SIEMENS AG) 25. November 1981 (1981-11-25) Anspruch 2; Abbildungen 1,2A,2B	7-18
A	---	1,2
	DE 197 19 174 A (SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS) 12. November 1998 (1998-11-12) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Plützer, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 186 116 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE PUBLIC CORPORATION) 2. April 1970 (1970-04-02) Seite 2, Zeile 127 -Seite 3, Zeile 49 ---	7-18
A	EP 0 974 982 A (MURATA MANUFACTURING CO) 26. Januar 2000 (2000-01-26) Zusammenfassung ---	7-18
A	DE 196 22 690 A (MURATA MANUFACTURING CO) 12. Dezember 1996 (1996-12-12) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 44-49 -----	1-18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE/01264

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10018377 C	06-12-2001	DE 10018377 C1	06-12-2001
EP 0040391 A	25-11-1981	DE 3019098 A1	26-11-1981
		AT 4697 T	15-10-1983
		EP 0040391 A2	25-11-1981
		JP 57017106 A	28-01-1982
		US 4425556 A	10-01-1984
DE 19719174 A	12-11-1998	DE 19719174 A1	12-11-1998
GB 1186116 A	02-04-1970	DE 1646822 A1	02-09-1971
		FR 1547278 A	22-11-1968
		NL 6717228 A	20-06-1968
EP 0974982 A	26-01-2000	JP 2000095562 A	04-04-2000
		CN 1247842 A ,B	22-03-2000
		EP 0974982 A2	26-01-2000
		TW 486454 B	11-05-2002
		US 2001008867 A1	19-07-2001
DE 19622690 A	12-12-1996	CN 1148724 A ,B	30-04-1997
		DE 19622690 A1	12-12-1996
		GB 2303488 A ,B	19-02-1997
		JP 3233020 B2	26-11-2001
		JP 9055332 A	25-02-1997
		KR 203928 B1	15-06-1999
		SG 65607 A1	22-06-1999
		US 6416603 B1	09-07-2002
		US 5879812 A	09-03-1999